

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-265680
(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.CI.

C08L 9/00
C08F 4/60
C08F 36/06
C08K 3/04
C08L 7/00

(21)Application number : 2001-074130

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 15.03.2001

(72)Inventor : OKAMOTO NAOMI

(54) HIGH HARDNESS COMPOUNDED RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rubber composition which maintains high hardness and has improved dimensional stability, when processed and improves the durability of tires.

SOLUTION: This high hardness compounded rubber composition comprising 100 pts.wt. of rubber components (a)+(b) comprising 20 to 80 wt.% of (a) a high cis-high vinyl polybutadiene and 80 to 20 wt.% of (b) a dienic rubber except the component (a), and 60 to 100 pts.wt. of (c) an inorganic filler is characterized in that (1) the microstructure of the component (a) comprises 65 to 95% of cis-1,4 structures and 4 to 30% of 1,2-structures; (2) a relational expression between a 5% toluene solution viscosity (T-cp) of the component (a) at 25° C and a Moony viscosity (ML1+4) satisfies the following expression (I): $1 \leq T\text{-cp} / ML1+4 \leq 6$... (I); and (3) the vulcanization product of the rubber composition has a type A durometer harness of ≥ 70 defined by JIS K6253.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-265680

(P2002-265680A)

(43)公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 08 L 9/00		C 08 L 9/00	4 J 0 0 2
C 08 F 4/60		C 08 F 4/60	4 J 0 2 8
36/06		36/06	4 J 1 0 0
C 08 K 3/04		C 08 K 3/04	4 J 1 2 8
C 08 L 7/00		C 08 L 7/00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2001-74130(P2001-74130)

(22)出願日 平成13年3月15日 (2001.3.15)

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72)発明者 岡本 尚美

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社千葉石油化学工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高硬度配合ゴム組成物

(57)【要約】

【課題】 高硬度を維持しつつ加工時の寸法安定性やタ
イヤの耐久性が改善されたゴム組成物を提供する。

【解決手段】 高シスー高ビニルポリブタジエン (a)

20~80重量%と、(a)以外のジエン系ゴム

(b) 80~20重量%とからなるゴム成分 (a) +

(b) 100重量部と、無機充填剤 (c) 60~1
00重量部とからなるゴム組成物であって、(1)該

(a)のミクロ構造がシスー1, 4構造が65~95%

及び1, 2構造が4~30%であること、(2)該

(a)の25°Cにおける5%トルエン溶液粘度 (T-c
p) とムーニー粘度 (ML₁₊₄) の関係式が下式

(1) を満足すること $1 \leq T - c_p / M L$

$1+4 \leq 6 \dots (1)$

及び、(3)該ゴム組成物の加硫物はJIS K 625
3に規定されているタイプAデュロメータ硬さが70以
上であることを特徴とする高硬度配合ゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高シスー高ビニルポリブタジエン (a) 20~80重量%と、(a) 以外のジエン系ゴム (b) 80~20重量%とからなるゴム成分 (a) + (b) 100重量部とゴム補強剤 (c) 60~100重量部とからなるゴム組成物であって、
 (1) 該高シスー高ビニルポリブタジエン (a) のミクロ構造がシスー1, 4構造が65~95%及び1, 2構造が4~30%であること
 (2) 該高シスー高ビニルポリブタジエン (a) の25°Cにおける5%トルエン溶液粘度 (T_{-cp}) とムーニー粘度 (ML_{1+4}) の関係式が下式 (I) を満足すること $1 \leq T_{-cp}/ML_{1+4} \leq 6$. . . (I)

及び、(3) 該ゴム組成物の加硫物はJIS K 6253に規定されているタイプAデュロメータ硬さが70以上であることを特徴とする高硬度配合ゴム組成物。

【請求項2】 (a) 以外のジエン系ゴム (b) が、天然ゴム及び/又はポリイソブレンであることを特徴とする請求項1に記載の高硬度配合ゴム組成物。

【請求項3】 該高シスー高ビニルポリブタジエン (a) が、(A) 遷移金属化合物のメタロセン型錯体、及び(B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び/又はアルモキサンから得られる触媒を用いて製造されていることを特徴とする請求項1~2に記載の高硬度配合ゴム組成物。

【請求項4】 ゴム補強剤がカーボンブラックであることを特徴とする請求項1~3に記載の高硬度配合ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高硬度配合ゴム組成物に関するものであり、さらに詳しくは、高硬度を維持しつつ、ゴム加工時の寸法安定性やタイヤの耐久性を改善したタイヤのビードやチエーファーに好適なゴム組成物に関するものである。

【0002】 また、本発明は、タイヤにおけるトレッド、サイドウォール等のタイヤ外部部材・カーカス、ベルト等のタイヤ内部部材やホース、ベルト、ゴムロール、ゴムクローラー等の工業製品にも用いることができる。

【0003】

【従来の技術】 ポリブタジエンは、いわゆるミクロ構造として、1, 4-位での重合で生成した結合部分 (1, 4-構造) と1, 2-位での重合で生成した結合部分 (1, 2-構造) とが分子鎖中に共存する。1, 4-構造は、更にシス構造とトランス構造の二種に分けられる。一方、1, 2-構造は、ビニル基を側鎖とする構造をとる。

【0004】 重合触媒によって、上記のミクロ構造が異

なったポリブタジエンが製造されることが知られており、それらの特性によって種々の用途に使用されている。特に、ハイシス構造 (c) に適度に1, 2-構造を含みトランス構造が少ないミクロ構造を有し、且つ、分子のリニアリティ (線状性) の高いポリブタジエンは、耐摩耗性、耐発熱性、反発弾性の優れた特性を有する。リニアリティの指標としては、 T_{cp}/ML_{1+4} が用いられる。 T_{cp} は、濃厚溶液中での分子の絡合いの程度を示し、 T_{cp}/ML_{1+4} が大きい程、分岐度は小さく線状性は大きい。

【0005】 特開平9-291108号公報などで開示されているように、バナジウム金属化合物のメタロセン型錯体及び非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び/又はアルミノキサンからなる重合触媒により、ハイシス構造に適度に1, 2-構造を含みトランス構造が少ないミクロ構造を有し且つ分子のリニアリティ (線状性) の高いポリブタジエンが製造されることが、本出願人により見出されている。このポリブタジエンは優れた特性を有することから、耐衝撃性ポリスチレン樹脂やタイヤなどへの応用が検討されている。

【0006】 特開平11-49924号公報には、特定の高シスー高ビニルポリブタジエンからなる組成物のタイヤへの応用が記載され、トレッド用途に有用で、高反発弾性率とスキッド抵抗性を併せ持つことが記載されている。

【0007】 タイヤのビード周りに配置するゴム部材は、高硬度ゴムが使用されており、カーボンブラックの配合量を多くしたゴム組成物・ノボラック型フェノール樹脂を配合したゴム組成物 (特公昭57-30856号公報) 、短纖維とオレフィン系樹脂を配合したゴム組成物 (特開平7-315014号公報) 、またVCRにシリカを配合したゴム組成物 (特開平11-240981号公報) などがある。

【0008】 高硬度ゴム組成物を得る方法として、カーボンブラックの増加や纖維・樹脂等を配合する事が一般的であるが、それぞれ繰返し変形時の発熱が大きくなり、耐久性・耐疲労性が低下する場合があり、改善が求められている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 高硬度を維持しつつ加工時の寸法安定性やタイヤの耐久性が改善できるゴム組成物を提供する。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明は、高シスー高ビニルポリブタジエン (a) 20~80重量%と、(a) 以外のジエン系ゴム (b) 80~20重量%とからなるゴム成分 (a) + (b) 100重量部とゴム補強剤 (c) 60~100重量部とからなるゴム組成物であって、

(1) 該高シスー高ビニルポリブタジエン (a) のミク

口構造がシスー1, 4構造が65~95%及び1, 2構造が4~30%であること

(2) 該高シスー高ビニルポリブタジエン(a)の25°Cにおける5%トルエン溶液粘度($T - c p$)とムーニー粘度(ML_{1+4})の関係式が下式(I)を満足すること

$$1 \leq T - c p / ML_{1+4} \leq 6 \dots \quad (I)$$

及び、(3) 該ゴム組成物の加硫物はJIS K 6253に規定されているタイプAデュロメータ硬さが70以上であることを特徴とする高硬度配合ゴム組成物に関する。

【0011】また、本発明は、該高シスー高ビニルポリブタジエン(a)が、(A)遷移金属化合物のメタロセン型錯体、及び(B)非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び/又はアルモキサンから得られる触媒を用いて製造されていることを特徴とする上記の高硬度配合ゴム組成物に関する。

【0012】また、本発明は、(a)以外のジエン系ゴム(b)が、天然ゴム及び/又はポリイソブレンであることを特徴とする上記の高硬度配合ゴム組成物に関する。

【0013】また、本発明は、ゴム補強剤がカーボンブラックであることを特徴とする上記の高硬度配合ゴム組成物に関する。

【0014】

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の(a)高シスー高ビニルポリブタジエンとしては、ミクロ構造がシスー1, 4構造が65~95%、好ましくは70~90%、及び1, 2構造が4~30%であり、好ましくは5~25%、より好ましくは7~15%、シスー1, 4ー構造含有率が65~95%、好ましくは70~90%である。また、トランスー1, 4ー構造含有率が5%以下が好ましく、0. 5~4. 0%が特に好ましい。

【0016】ミクロ構造が上記の範囲外であると、加工時の寸法安定性と耐久性をバランス良く両立できない。

【0017】即ち、シス構造が95%以上では配合物の弾性率が高くなる傾向にあり押出し物のダイスウェルが大きくなり、シス構造が65%以下ではタイヤ回転時のエネルギー損失($t a n \delta$)が大きくなるので内部発熱が高くなり耐久性が低下するため、好ましくない。

【0018】また、(a)高シスー高ビニルポリブタジエンの25°Cにおける5%トルエン溶液粘度($T - c p$)とムーニー粘度(ML_{1+4})の関係式が下式

(I)を満足する範囲にある。

$$1 \leq T - c p / ML_{1+4} \leq 6 \dots \quad (I)$$

好ましくは、 $2 \leq T - c p / ML_{1+4} \leq 6$ を満足する。

【0019】また、該ポリブタジエンのトルエン溶液粘度($T c p$)は、20~500が好ましく、30~30

0が特に好ましい。

【0020】本発明の該ポリブタジエンのムーニー粘度(ML_{1+4})は、10~200が好ましく、25~100が特に好ましい。

【0021】該ポリブタジエンの分子量は、トルエン中30°Cで測定した固有粘度[η]として、0. 1~10が好ましく、0. 1~3が特に好ましい。

【0022】また、該ポリブタジエンの分子量は、ポリスチレン換算の分子量として下記の範囲のものが好ましい。

数平均分子量(M_n) : $0. 2 \times 10^5 \sim 10 \times 10^5$ 、より好ましくは $0. 5 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$

重量平均分子量(M_w) : $0. 5 \times 10^5 \sim 20 \times 10^5$ 、より好ましくは $1 \times 10^5 \sim 10 \times 10^5$

【0023】また、本発明のポリブタジエンの分子量分布(M_w/M_n)は、好ましくは1. 5~3. 5、より好ましくは1. 6~3である。

【0024】本発明の該ポリブタジエンは、例えば、(A)遷移金属化合物のメタロセン型錯体、及び(B)非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び/又はアルミノキサンから得られる触媒を用いて、ブタジエンを重合させて製造できる。

【0025】あるいは、(A)遷移金属化合物のメタロセン型錯体、(B)非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物、(C)周期律表第1~3族元素の有機金属化合物、及び、(D)水から得られる触媒を用いたブタジエンを重合させて製造できる。

【0026】(A)成分の遷移金属化合物のメタロセン型錯体としては、周期律表第4~8族遷移金属化合物のメタロセン型錯体が挙げられる。

【0027】例えば、チタン、ジルコニウムなどの周期律表第4族遷移金属のメタロセン型錯体(例えば、 $CpTiCl_3$ など)、バナジウム、ニオブ、タンタルなどの周期律表第5族遷移金属のメタロセン型錯体、クロムなどの第6族遷移金属メタロセン型錯体、コバルト、ニッケルなどの第8族遷移金属のメタロセン型錯体が挙げられる。

【0028】中でも、周期律表第5族遷移金属のメタロセン型錯体が好適に用いられる。

【0029】上記の周期律表第5族遷移金属化合物のメタロセン型錯体としては、

(1) $RM \cdot La$ 、すなわち、シクロアルカジエニル基の配位子を有する酸化数+1の周期律表第5族遷移金属化合物

(2) $R_n MX_{2-n} \cdot La$ 、すなわち、少なくとも1個のシクロアルカジエニル基の配位子を有する酸化数+2の周期律表第5族遷移金属化合物

(3) $R_n MX_{3-n} \cdot La$

(4) $RMX_3 \cdot La$

(5) $RM(O)X_2 \cdot La$

(6) $R_n MX_{3-n} (NR')$

などの一般式で表される化合物が挙げられる(式中、nは1又は2、aは0、1又は2である)。

【0030】中でも、 $RM \cdot La$ 、 $R_n MX_{2-n} \cdot La$ 、 $R_2 M \cdot La$ 、 $RMX_3 \cdot La$ 、 $RM(O)X_2 \cdot La$ などが好ましく挙げられる。

【0031】Mは、周期律表第5族遷移金属化合物が好ましい。具体的にはバナジウム(V)、ニオブ(Nb)、またはタンタル(Ta)であり、好ましい金属はバナジウムである。

【0032】Rはシクロペントジエニル基、置換シクロペントジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基を示す。

【0033】置換シクロペントジエニル基、置換インデニル基又は置換フルオレニル基における置換基としては、メチル、エチル、プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ヘキシルなどの直鎖状脂肪族炭化水素基または分岐状脂肪族炭化水素基、フェニル、トリル、ナフチル、ベンジルなど芳香族炭化水素基、トリメチルシリルなどのケイ素原子を含有する炭化水素基などが挙げられる。さらに、シクロペントジエニル環がXの一部と互いにジメチルシリル、ジメチルメチレン、メチルフェニルメチレン、ジフェニルメチレン、エチレン、置換エチレンなどの架橋基で結合されたものも含まれる。

【0034】置換シクロペントジエニル基の具体例としては、メチルシクロペントジエニル基、などが挙げられる。

【0035】Xは水素、ハロゲン、炭素数1から20の炭化水素基、アルコキシ基、又はアミノ基を示す。Xは同じであっても、異なってもよい。

【0036】ハロゲンの具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0037】以上の中でも、Xとしては、水素、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル、エチル、ブチル、メトキシ、エトキシ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノなどが好ましい。

【0038】Lは、ルイス塩基であり、金属に配位できるルイス塩基性の一般的な無機、有機化合物である。その内、活性水素を有しない化合物が特に好ましい。具体例としては、エーテル、エステル、ケトン、アミン、ホスフィン、シリルオキシ化合物、オレフィン、ジエン、芳香族化合物、アルキンなどが挙げられる。

【0039】NR'はイミド基であり、R'は炭素数1から25の炭化水素置換基である。

【0040】(A)周期律表第5族遷移金属化合物のメタロセン型錯体としては、中でも、Mがバナジウムであるバナジウム化合物が好ましい。例えば、 $RV \cdot La$ 、 $RVX \cdot La$ 、 $R_2 M \cdot La$ 、 $RMX_2 \cdot La$ 、 $RMX_3 \cdot La$ 、 $RM(O)X_2 \cdot La$ などが好ましく挙

げられる。特に、 $RV \cdot La$ 、 $RMX_3 \cdot La$ が好ましい。

【0041】 $RMX_3 \cdot La$ で示される具体的な化合物としては、以下のものが挙げられるシクロペントジエニルバナジウムトリクロライドが挙げられる。モノ置換シクロペントジエニルバナジウムトリクロライド、例えば、メチルシクロペントジエニルバナジウムトリクロライド、エチルシクロペントジエニルバナジウムトリクロライド、プロピルシクロペントジエニルバナジウムトリクロライド、イソプロピルシクロペントジエニルバナジウムトリクロライド、t-ブチルシクロペントジエニルバナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0042】1, 2-ジ置換シクロペントジエニルバナジウムトリクロライド、例えば、(1, 2-ジメチルシクロペントジエニル)バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0043】ペント置換シクロペントジエニルバナジウムトリクロライド、例えば、(ペントメチルシクロペントジエニル)バナジウムトリクロライド、(1, 2, 3, 4-テトラメチル-5-フェニルシクロペントジエニル)バナジウムトリクロライド、(1-メチル-2, 3, 4, 5-テトラフェニルシクロペントジエニル)バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0044】インデニルバナジウムトリクロライドが挙げられる。置換インデニルバナジウムトリクロライド、例えば、(2-メチルインデニル)バナジウムトリクロライド、(2-トリメチルシリルインデニル)バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0045】シクロペントジエニルバナジウムトリt-ブトキサイド、シクロペントジエニルバナジウムi-ブロポキサイド、シクロペントジエニルバナジウムジメトキシクロライドなどが挙げられる。

【0046】(t-ブチルアミド)ジメチル(η^5 -シクロペントジエニル)シランバナジウムジクロライド、(t-ブチルアミド)ジメチル(トリメチル- η^5 -シクロペントジエニル)シランバナジウムジクロライドなどが挙げられる。

【0047】 $RM(O)X_2$ で表される具体的な化合物としては、シクロペントジエニルオキソバナジウムジクロライド、メチルシクロペントジエニルオキソバナジウムジクロライド、ベンジルシクロペントジエニルオキソバナジウムジクロライド、(1, 3-ジメチルシクロペントジエニル)オキソバナジウムジクロライド、(1-ブチル-3-メチルシクロペントジエニル)オキソバナジウムジクロライド、(ペントメチルシクロペントジエニル)オキソバナジウムジクロライド、(トリメチルシリルシクロペントジエニル)オキソバナジウムジクロライドなどが挙げられる。上記の各化合物の塩素原子をメチル基で置換したメチル体も挙げられる。

【0048】RとXが炭化水素基、シリル基によって結

合されたものも含まれる。例えば、(t-ブチルアミド)ジメチル(η^5 -シクロ pentatジエニル)シランオキソバナジウムクロライドなどのアミドクロライド体、あるいはこれらの化合物の塩素原子をメチル基で置換したメチル体などが挙げられる。

【0049】シクロ pentatジエニルオキソバナジウムジメチルカチオン、シクロ pentatジエニルオキソバナジウムジ-プロポキサイド、シクロ pentatジエニルオキソバナジウムジt-ブトキサイドなどが挙げられる。上記の各化合物の塩素原子をメチル基で置換したメチル体も挙げられる。

【0050】(シクロ pentatジエニル)ビス(ジエチルアミド)オキソバナジウムなどが挙げられる。

【0051】(B)成分のうち、非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物を構成する非配位性アニオンとしては、例えば、テトラ(フェニル)ボレート、テトラ(フルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3,5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラ(トリイル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、トリフェニル(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(フェニル)ボレート、トリデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェートなどが挙げられる。

【0052】一方、カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどを挙げることができる。

【0053】カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げることができる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの具体例としては、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンを挙げることができる。

【0054】アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアリニウムカチオン、N,N-ジエチルアリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアリニウムカチオン、ジ(i-ブロピル)

アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンを挙げることができる。

【0055】ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンを挙げることができる。

【0056】該イオン性化合物は、上記で例示した非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを好ましく用いることができる。

【0057】中でも、イオン性化合物としては、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス(フルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが好ましい。イオン性化合物を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0058】また、(B)成分として、アルモキサンを用いてもよい。アルモキサンとしては、有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることによって得られるものであって、一般式(-Al(R')₀-)_nで示される鎖状アルミノキサン、あるいは環状アルミノキサンが挙げられる。(R'は炭素数1~10の炭化水素基であり、一部ハロゲン原子及び/又はアルコキシ基で置換されたものも含む。nは重合度であり、5以上、好ましくは10以上である)。R'としてはメチル、エチル、プロピル、イソブチル基が挙げられるが、メチル基が好ましい。アルミノキサンの原料として用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム及びその混合物などが挙げられる。

【0059】トリメチルアルミニウムとトリブチルアルミニウムの混合物を原料として用いたアルモキサンを好適に用いることができる。

【0060】また、縮合剤としては、典型的なものとして水が挙げられるが、この他に該トリアルキルアルミニウムが縮合反応する任意のもの、例えば無機物などの吸着水やジオールなどが挙げられる。

【0061】(A)成分及び(B)成分に、さらに(C)成分として周期律表第1~3族元素の有機金属化合物を組合せて共役ジエンの重合を行ってもよい。

(C)成分の添加により重合活性が増大する効果がある。周期律表第1~3族元素の有機金属化合物としては、有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、有機ホウ素化合物などが挙げられる。

【0062】具体的な化合物としては、メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、ベンジルリチウム、ネオペンチルリチウム、トリメチルシリルメチルリチウム、ビストリメチルシリルメチルリチウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリフッ化ホウ素、トリフェニルホウ素などを挙げられる。

【0063】さらに、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドのような有機金属ハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドのような水素化有機金属化合物も含まれる。また有機金属化合物は、二種類以上併用できる。

【0064】上記の触媒各成分の組合せとして、(A)成分としてシクロペニタジエニルバナジウムトリクロライド(CpVC13)などのRMX₃、あるいは、シクロペニタジエニルオキソバナジウムジクロライド(CpV(O)C12)などのRM(O)X₂、(B)成分としてトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(C)成分としてトリエチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムの組合せが好ましく用いられる。

【0065】また、(B)成分としてイオン性化合物を用いる場合は、(C)成分として上記のアルモキサンを組み合わせて使用してもよい。

【0066】各触媒成分の配合割合は、各種条件及び組合せにより異なるが、(A)成分のメタロセン型錯体と(B)成分のアルミノキサンのモル比は、好ましくは1:1~1:100000、より好ましくは1:10~1:10000である。(A)成分のメタロセン型錯体と(B)成分のイオン性化合物とのモル比は、好ましくは1:0.1~1:10である。(A)成分のメタロセン型錯体と(C)成分の有機金属化合物とのモル比は、好ましくは1:0.1~1:10000である。触媒成分の添加順序は、特に、制限はない。

【0067】また、本発明においては、触媒系として更に、(D)成分として水を添加することが好ましい。(C)成分の有機アルミニウム化合物と(D)成分の水とのモル比(C)/(D)は、好ましくは0.66~5であり、より好ましくは0.7~1.5である。

【0068】触媒成分の添加順序は、特に、制限はないが、例えば次の順序で行うことができる。

①重合すべき共役ジエン化合物モノマー又はモノマーと溶媒の混合物に(D)成分を添加し、(C)成分を添加した後、(A)成分と(B)成分を任意の順序で添加す

る。

②重合すべき共役ジエン化合物モノマー又はモノマーと溶媒の混合物に(D)成分と(C)成分を添加した後、(A)成分と(B)成分を任意の順序で添加する。

【0069】また重合時に、必要に応じて水素を共存させることができる。水素の存在量は、共役ジエン1モルに対して、好ましくは500ミリモル以下、あるいは、20°C 1気圧で12L以下であり、より好ましくは50ミリモル以下、あるいは、20°C 1気圧で1.2L以下である。

【0070】ここで重合すべきブタジエンモノマーとは、全量であっても一部であってもよい。モノマーの一部の場合は、上記の接触混合物を残部のモノマーあるいは残部のモノマー溶液と混合することができる。

【0071】ブタジエンモノマー以外にイソブレン、1,3-ペニタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチルペニタジエン、4-メチルペニタジエン、2,4-ヘキサジエンなどの共役ジエン、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、イソブテン、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等の非環状モノオレフィン、シクロペニテン、シクロヘキセン、ノルボルネン等の環状モノオレフィン、及び/又はステレンやα-メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、ジシクロペニタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1,5-ヘキサジエン等の非共役ジオレフィン等を少量含んでいてもよい。

【0072】重合方法は、特に制限はなく、溶液重合、又は、1,3-ブタジエンそのものを重合溶媒として用いる塊状重合などを適用できる。トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系炭化水素、n-ヘキサン、ブタン、ヘプタン、ペンタン等の脂肪族炭化水素、シクロペニタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、1-ブテン、2-ブテン等のオレフィン系炭化水素、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、ケロシン等の炭化水素系溶媒や、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等が挙げられる。

【0073】本発明においては、上記の触媒を所定の温度で予備重合を行うことが好ましい。予備重合は、気相法、スラリー法、塊状法などで行うことができる。予備重合において得られた固体は分離してから本重合に用いる、あるいは、分離せずに本重合を続けて行うことができる。

【0074】重合温度は-100~200°Cの範囲が好ましく、-50~120°Cの範囲が特に好ましい。重合時間は2分~12時間の範囲が好ましく、5分~6時間の範囲が特に好ましい。

【0075】本発明の(a)以外のジエン系ゴム(b)としては、ハイシスピリブタジエンゴム、ローシスピリブタジエンゴム(BR)、乳化重合若しくは溶液重合ス

11

チレンブタジエンゴム (SBR) 、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム (E PD M) 、ニトリルゴム (NBR) 、ブチルゴム (IIR) 、クロロブレンゴム (CR) などが挙げられる。

【0076】また、これらゴムの誘導体、例えば錫化合物で変性されたポリブタジエンゴムやエポキシ変性、シラン変性、マレイン酸変性された上記ゴムなども用いることができ、これらのゴムは単独でも、二種以上組合せて用いても良い。

【0077】本発明の (c) 成分のゴム補強剤としては、各種のカーボンブラック以外に、ホワイトカーボン、活性化炭酸カルシウム、超微粒子珪酸マグネシウム等の無機補強剤やシンジオタクチック 1.2 ポリブタジエン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ハイスクレーン樹脂、フェノール樹脂、リグニン、変性メラミン樹脂、クマロンインデン樹脂及び石油樹脂等の有機補強剤があり、特に好ましくは、粒子径が 90 nm 以下、ジブチルフタレート (DBP) 吸油量が 70 ml / 100 g 以上のカーボンブラックで、例えば、F E F, FF, GPF, SAF, ISAF, SRF, HAF 等が挙げられる。

【0078】本発明のゴム組成物の混合割合は、高シス - 高ビニルポリブタジエン (a) 20 ~ 80 重量% と、(a) 以外のジエン系ゴム (b) 80 ~ 20 重量% とからなるゴム成分 (a) + (b) 100 重量部と無機充填材 (c) 60 ~ 100 重量部である。

【0079】ゴム補強剤が 60 重量部以下であると押出し物のダイスウェルが大きくなり、100 重量部以上であると配合物粘度が上昇し混練りが困難となり、好ましくない。

【0080】本発明の高硬度配合ゴム組成物は、前記各成分を通常行われているバンバリー、オープンロール、ニーダー、二軸混練り機などを用いて混練りすることを得られる。

【0081】本発明のゴム組成物には、必要に応じて、加硫剤、加硫助剤、老化防止剤、充填剤、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸など、通常ゴム業界で用いられる配合剤を混練してもよい。

【0082】加硫剤としては、公知の加硫剤、例えば硫黄、有機過酸化物、樹脂加硫剤、酸化マグネシウムなどの金属酸化物などが用いられる。

【0083】加硫助剤としては、公知の加硫助剤、例えばアルデヒド類、アンモニア類、アミン類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカーバメイト類、キサンテート類などが用いられる。

【0084】充填剤としては、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、クレー、リサージュ、珪藻土等の無機充填剤、再生ゴム、粉末ゴム等の有機充填剤が挙げられる。

【0085】老化防止剤としては、アミン・ケトン系、

イミダゾール系、アミン系、フェノール系、硫黄系及び燐系などが挙げられる。

【0086】プロセスオイルは、アロマティック系、ナフテン系、パラフィン系のいずれを用いてもよい。

【0087】本発明のゴム組成物の加硫物は JIS K 6253 に規定されているタイプ A デュロメータ硬度が 70 以上である。

【0088】本発明のゴム組成物は、高硬度を維持しつつ、ゴム加工時の寸法安定性やタイヤの耐久性を改善したタイヤのビードやチェーファーなどの用途に好適である。

【0089】

【実施例】ミクロ構造は、赤外吸収スペクトル分析によって行った。シス 740 cm⁻¹、トランス 967 cm⁻¹、ビニル 910 cm⁻¹ の吸収強度比からミクロ構造を算出した。

【0090】 $[\eta]$ は、トルエン溶液で 30 °C の温度で測定した。ムーニー粘度 (ML₁₊₄) は、JIS K 6300 に準拠して測定した。トルエン溶液粘度 (Tc p) は、ポリマー 2.28 g をトルエン 50 ml に溶解した後、標準液として粘度計校正用標準液 (JIS Z 8809) を用い、キャノンフェンスケ粘度計 No. 400 を使用して、25 °C で測定した。

【0091】加硫ゴム組成物の特性は次のように評価した。

【0092】硬度：JIS K 6253 に準じてタイプ A デュロメータを用いて室温で測定した。

【0093】反撥弾性指数：JIS K 6255 に準じて、室温で測定し比較例 1 を 100 として指数で評価した。指数が大きいほど反撥弾性は高く良好である。

ダイスウェル指数：押出し条件は、配合物投入温度：50 °C、バレル温度：70 °C、ダイ温度：100 °C、スクリュウ回転数：75 rpm、ダイ形状：三角形で、20 mm φ 押出し機 (L/D = 8) を用いて測定し、比較例 1 を 100 として指数で評価した。指数が大きいほどダイスウェルは小さく良好である。

$\tan \delta$ 指数：レオメトリック社製粘弾性測定装置を用い、温度：60 °C、周波数：10 Hz、動歪み：2 % で測定し比較例 1 を 100 として指数で評価した。指数が大きいほど $\tan \delta$ は小さく良好である。

【0094】(参考例 1) (高シス - 高ビニルポリブタジエンの製造)

窒素置換した攪拌機付 5 L のオートクレーブに 30 wt % の 1.3 - ブタジエンを含有するトルエン溶液 (1.3 - ブタジエン：814 g) 3.5 L を仕込んで攪拌する。次いで、水素ガスを導入して 0.092 kg G / cm² 圧力だけ高くした。30 °C で 3 分かけてトリエチルアルミニウム 2.25 mmol を、次いでトリチルテトラ (パーフルオロフェニル) ボレート 0.039 mmol を、シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド

0.026 mmolを連続して添加し、重合温度40°Cで30分間重合を行った。重合後、2,6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾールを含有するエタノールとヘプタンの当量混合液を注入して反応を停止させた後、溶媒を蒸発させ乾燥した。得られたポリマーの収率は32%であ*

*り、ミクロ構造・ムーニー粘度・5%トルエン溶液粘度及び*t*-cp/ML比を表1に示した。

【0095】

【表1】

	ミクロ構造 (wt%)			ML	T-cp (cps.)	T-cp/ML
	cis	trans	vinyl			
HCHV (*1)	88.7	1.8	9.5	43	148	3.44
BR150 (*2)	97.2	1.4	1.4	43	75	1.74
ジエン35 (*3)	36.5	54.5	9.0	34	70	2.06

(*1) 高シス-高ビニルポリブタジエン(参考例1)

(*2) 宇部興産(株)社製 高シスポリブタジエン

(*3) 旭化成工業(株)社製 低シスポリブタジエン

【0096】(実施例1~5)(比較例1~2)

参考例1の高シス-高ビニルBRを用い、表2に示す配合处方に従って、1.7Lの試験用バンパリーミキサーを使用し天然ゴムとカーボンブラック等を混練してから加硫剤をオープンロールで混合した。得られた配合物を所定の条件で押出し機で押出してダイスウェル測定した。次いで、温度150°Cで30分間プレス加硫し、得られた加硫試験片により物性を評価した。その結果を表2、3に示した。実施例の組成物は、寸法安定性の指標

であるダイスウェルが良好であり、エネルギーの指標である反撥弾性指数やtan δ指数が向上しているので耐久性が改善されている。

【0097】比較例の組成物においては、市販の高シスBR及び低シスBRはダイスウェル指数、反撥弾性指数、tan δ指数等が劣っていた。

20 【0098】

【表2】

	実施例-1	実施例-2	実施例-3	実施例-4	実施例-5
HCHV	50	70	30	50	50
BR150	—	—	—	—	—
ジエン35	—	—	—	—	—
NR (*1)	50	30	70	50	50
カーボン N330	70	70	70	60	80
アロマイル	5	5	5	5	5
酸化亜鉛	5	5	5	5	5
ステアリン酸	2	2	2	2	2
老化防止剤 (*2)	1	1	1	1	1
加硫促進剤 (*3)	1.0	1.2	0.8	1.0	1.0
硫黄	3.0	2.8	3.2	3.0	3.0
硬度	75	74	75	71	79
ダイスウェル指数	108	115	102	98	125
反撥弾性指数	103	105	102	110	97
tan δ指数	102	108	105	122	98

(*1) RSS #1

(*2) アンテージAS(アミンとケトンの反応物)

(*3) ノクセラーCZ (N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド)

【0099】

【表3】

	比較例-1	比較例-2
HCHV	—	—
BR150	50	—
ジエン35	—	50
NR (*1)	50	50
カーボン N330	70	70
アロマオイル	5	5
酸化亜鉛	5	5
ステアリン酸	2	2
老化防止剤 (*2)	1	1
加硫促進剤 (*3)	1.0	1.0
硫黄	3.0	3.0
硬度	74	73
タ'イスクウェル指数	100	108
反接弾性指数	100	98
tan δ 指数	100	91

(*1) RSS # 1

(*2) アンテージAS (アミンとケトンの反応物)

(*3) ノクセラーザCZ (N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド)

【0100】

【発明の効果】本発明における高硬度配合ゴム組成物は、シスー1、4構造が65～95%、1、2構造が30～4%で構成されて、且つ、25℃における5%トルエン溶液粘度($T-c_p$)とムーニー粘度(ML1+4)の関係が、 $1 \leq T-c_p/ML1+4 \leq 6$ を満足する高シスー高ビニルポリブタジエンの組成物を含んでいるので、高硬度を維持しつつ加工時の寸法安定性やタイヤの耐久性が改善できる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 AC01X AC02X AC03X AC05W
AC06X AC07X AC08X DA036
FD010 FD016 FD020 FD030
FD140 FD150 GN01
4J028 AA01A AB00A AB01A AC10A
AC28A AC31A AC39A AC42A
AC47A AC48A BA00A BA01B
BA02B BA03B BB00A BB01B
BB02B BB03B BC01B BC03B
BC05B BC06B BC09B BC11B
BC12B BC15B BC16B BC17B
BC19B BC25B BC27B BC39B
CA02C CA32C CB02C CB05C
CB11C DB10B EA01 EA02
EB13 EC01 FA01 FA02 GA01
GA04 GA06 GA26
4J100 AS02P CA01 CA15 CA16
DA01 DA04 DA09 FA10 JA29
4J128 AA01 AB00 AB01 AC10 AC28
AC31 AC39 AC42 AC47 AC48
AD00 BA00A BA01B BA02B
BA03B BB00A BB01B BB02B
BB03B BC01B BC03B BC05B
BC06B BC09B BC11B BC12B
BC15B BC16B BC17B BC19B
BC25B BC27B BC42B CA02C
CA32C CB02C CB05C CB11C
DB10B EA01 EA02 EB13
EC01 FA01 FA02 GA01 GA04
GA06 GA26